



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑬ DE 42 03 090 A 1

⑤ Int. Cl. 5:  
A 01 N 43/653  
A 01 N 25/02  
B 27 K 3/24  
// (A 01 N 43/653,  
33:12)

⑭ Aktenzeichen: P 42 03 090.0  
⑮ Anmeldetag: 4. 2. 92  
⑯ Offenlegungstag: 19. 8. 93

DE 42 03 090 A 1

⑰ Anmelder:  
Hoechst Holland N.V., Amsterdam, NL.

⑱ Vertreter:  
Güthlein, P., Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., 6200  
Wiesbaden-Naurod; Meyer-Dulheuer, K.,  
Dipl.-Chem. Dr.phil., 6230 Frankfurt; Neubauer, H.,  
Dipl.-Chem.Dr.rer.nat., 6200 Wiesbaden; Zounek, N.,  
Dipl.-Ing., 6450 Mansau; Isenbruck, G.,  
Dipl.-Chem.Dr.phil.nat., 6500 Mainz; Meier, K.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Assessoren: Tergau, U.,  
Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Ass., 6000 Frankfurt

⑲ Erfinder:  
Erfinder wird später genannt werden

⑳ Synergistische Kombinationen von Cyproconazol

Best Available Copy

DE 42 03 090 A 1

DE 42 03 090 A1

Beschreibung

Die in neuerer Zeit aufgefundenen Fungizide vom Typ des Cyproconazols verfügen über eine gute fungizide Wirkung (vgl. US-Patent 48 49 439) und wirken sowohl gegen humane und animale Dermatophyten als auch gegen phytopathogene Pilze.

Es wurden nun neue fungizide Mittel auf der Basis von Cyproconazol und quaternären Ammoniumsalzen gefunden, die überraschend starke synergistische Wirkungen bei der Bekämpfung und Vorbeugung von holzerstörenden Pilzen aufweisen.

Der Einsatz von Mischungen, die synergistische Effekte verursachen, ist mit großen wirtschaftlichen, aber auch ökologischen Vorteilen verbunden.

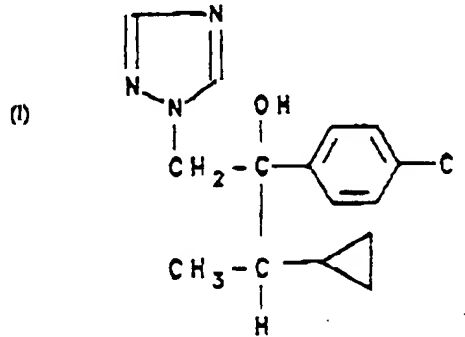
Unter Synergismus versteht man die sich gegenseitig verstärkende Wirkung von zwei oder auch mehr Stoffen. Im vorliegenden Fall bewirkt die kombinierte Anwendung von zwei Fungiziden, daß die Aufwandmenge der Fungizide reduziert werden kann und trotzdem die gleiche fungizide Wirkung erreicht wird, bzw. daß mit den gleichen Aufwandmengen der Fungizide eine höhere als die zu erwartende additive Wirkung der einzeln eingesetzten Wirkstoffe erzielt wird.

Durch Nutzung solcher synergistischer Effekte können die Aufwandmengen der beteiligten Mischungspartner erheblich reduziert werden, und es gelingt, ein breites Spektrum holzerstörender Pilze zu bekämpfen. Die Reduktion der Aufwandmengen betrifft die quaternären Ammoniumsalze, aber auch das Cyproconazol.

Im vorliegenden Falle wird Cyproconazol mit Verbindungen kombiniert, die die Wirkung des Fungizids erheblich verstärken, weswegen es möglich ist, mit einer geringeren Konzentration des Fungizids die gleiche Wirkung zu erzielen. Darüberhinaus wirken die erfindungsgemäßen Kombinationen auch noch bei niedrigen Aufwandmengen. Sie eignen sich deshalb vorzüglich zur Bekämpfung von Holzpilzen in Holz und Mauerwerk.

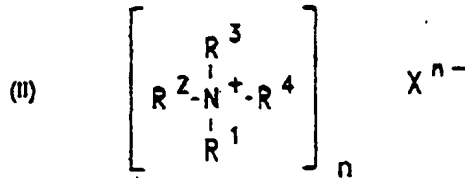
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit fungizide Mittel, die gekennzeichnet sind durch einen Gehalt an

A) Cyproconazol (Formel I)



in Kombination mit

B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel II



worin  $R^1 - R^4$  gleich oder verschieden sind und einen über eine C-N-Bindung gebundenen organischen Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten oder drei der Reste  $R^1 - R^4$  zusammen mit dem N-Atom ein heteroaromatisches System, wie z.B. Pyridinium, bilden.  $X^{n-}$  das Anion einer anorganischen oder organischen n-basischen Säure und n 1, 2 oder 3 ist.

Bei den Verbindungen vom Typ B handelt es sich vorzugsweise um Ammoniumsalze, worin  $R^1 - R^4$  gleich oder verschieden sind und  $(C_1 - C_{12})$ -Alkyl,  $(C_1 - C_{11})$ -Arylalkyl, wie Benzyl,  $(C_1 - C_6)$ -Alkyloxy  $(C_1 - C_{12})$ -alkyl,  $[-CH_2-CH_2-O-]_n-H$  oder  $[-CH(CH_3)-CH_2-O-]_n-H$  und x = 1, 2 oder 3 ist, bedeuten. Besonders bevor-

DE 42 03 090 A1

Post Available Copy

zugt sind Salze, worin R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> jeweils (C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkyl, insbesondere Methyl, R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> jeweils (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-Alkyl, insbesondere Decyl. Als Anionen X<sup>-</sup> werden bevorzugt Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, COO<sup>2-</sup>, SCN<sup>-</sup>, insbesondere Cl<sup>-</sup>.

Die meisten holzerstörenden Pilze gehören zu den Basidiomycetes, es kommen jedoch auch Ascomycetes und Deuteromycetes vor. Die erfindungsgemäßen Mittel werden vorzugsweise gegen Basidiomyceten, z. B. gegen Coniophora, Gloeophyllum, Poria, Serpula und Coriolus eingesetzt. Die folgenden Anwendungsgebiete sind von besonderem Interesse: Präventive und kurative Behandlung von Holz sowie kurative Behandlung von Holz und Mauerwerk.

Die Verbindungen vom Typ B können mit Cyproconazol zu mehreren kombiniert werden. Cyproconazol und quaternäre Ammoniumsalze sind im Handel erhältlich.

Die Mischungsverhältnisse der einzelnen Komponenten können in den erfindungsgemäßen Kombinationen innerhalb weiter Grenzen schwanken. Aus praktischen Gründen wählt man Mengenverhältnisse jedoch zwischen 2:1 und 1:2,5, vorzugsweise zwischen 1:1 und 1:1,5.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können als wasserverdünnbare Konzentrationen, die dann in üblicher Weise mit Wasser verdünnt zur Anwendung gebracht werden, oder als sogenannte Tankmischungen vorliegen, die durch gemeinsame Verdünnung der getrennt formulierten Komponenten mit Wasser unmittelbar vor der Anwendung hergestellt werden. Ebenso können sie als wässrige Fertiglösungen ausgebracht werden.

Die Aufwandsmengen der Fungizide vom Typ A in den Wirkstoffmischungen liegen im allgemeinen zwischen 1 g/l und 100 g/l, die Aufwandsmengen von B zwischen 5 g/l und 500 g/l; die Gesamtmenge an aufzuwendender Produktkombination beträgt 15 l/m<sup>2</sup> bis 600 l/m<sup>2</sup> Holz.

Die erfindungsgemäßen Mittel können in den üblichen, dem Fachmann geläufigen Zubereitungen in den Handel gebracht werden. Sie werden bevorzugt als wasserverdünnbare Konzentrate oder Fertiglösungen in den Handel gebracht. Die formulierten Mittel enthalten dabei die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen beispielsweise zu 0,1 bis 50 Gew.-%.

Als Inertmittel kann z. B. Glycolsäure-n-butylester, Polyglycoether oder Dipropylenglycolmonoethylether verwendet werden.

Bei fungiziden Mitteln können die Konzentrationen der Wirkstoffe in den handelsüblichen Formulierungen verschieden sein. Bei emulgierbaren Konzentraten ist die Wirkstoffkonzentration etwa 1 bis 50%.

Zur Anwendung werden die handelsüblichen Konzentrate gegebenenfalls in üblicher Weise verdünnt. Mit dem Anwendungsgebiet, z. B. zur Behandlung von Holz ohne oder mit Boden- oder Wasserkontakt, variiert die erforderliche Aufwandmenge und Konzentration.

Eine Kombination der Wirkstoffe bedeutet, daß die fungiziden Wirkstoffe gemeinsam ausgebracht oder als sogenannte split-Applikation einige Tage nacheinander ausgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen Mittel können bei Bedarf mit anderen Wirkstoffen, vorzugsweise mit Fungiziden und Insektiziden kombiniert werden. Sofern nichts anderes angegeben wird, bedeuten %-Angaben Gewichtsprozent. Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert, ohne daß diese darauf beschränkt wäre.

#### Beispiel

Bestimmung der Wirksamkeit von Cyproconazol in Kombination mit Dimethyldidecylammoniumchlorid gegen holzerstörende Basidiomyceten

Die Untersuchungen der Wirkstoffe wurden nach den Europäischen Prüfnormen EN 84 (1979) und 113 (1986) durchgeführt. Die Behandlung mit den Wirkstoffen verhindert eine Zerstörung des Holzes. Die Wirkung der Behandlung wird indirekt über den nicht stattfindenden Gewichtsverlust der Probehölzer quantifiziert.

Als Probehölzer wurde Klefensplintholz als Präspitze wurden Coniophora puteana (Kellerschwamm), Poria placenta (Fleischfarbener Porenschwamm), Gloeophyllum trabeum (Balkenblätling) und Trametes (Coriolus) versicolor (Schmetterlings-Tramete) verwendet. Deutlich geringere Mengen der erfindungsgemäßen Kombination von Cyproconazol (A: 7-(4-chlorphenyl)-3-cyclopropyl-3-methyl-1-(1,1,2,4-triazol-1-yl)-butan-2-ol) und Dimethyldidecylammoniumchlorid (B1) erzielen das gleiche Resultat (0% Gewichtsverlust) wie Cyproconazol oder B1 alleine. Vergleichbare Resultate wurden auch mit Buche als Probeholz erzielt.

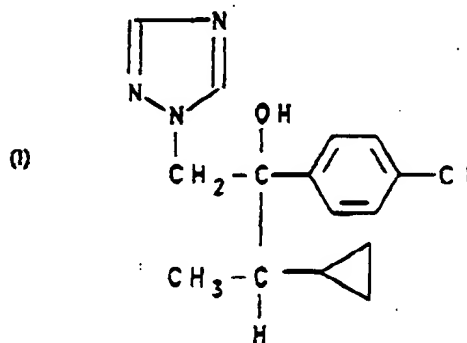
DE 42 03 090 A1

Tabelle: Kiefernplintholz

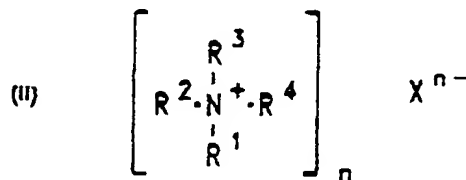
Pilze	Menge (g/m <sup>2</sup> )	aktive Substanz bei 0%	Gewichtsverlust
	A+B1	A	B1
Coniophora	121 g + 605 g	247 g	12 415 g
Gloeophyllum	119.5 g + + 597.5 g	247 g	12 505 g
Poria	121 g + 605 g	243 g	3 175 g
Coriolus	105 g + 525 g	418 g	2 675 g

Patentansprüche

1. Fungizide Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an  
A) Cyproconazol der Formel I



in Kombination mit  
B) anorganischen oder organischen Ammoniumsalzen der Formel II.



worin R<sup>1</sup>—R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und einen über eine C—N-Bindung gebundenen organischen Substituenten mit bis zu 18 C-Atomen bedeuten oder drei der Reste R<sup>1</sup>—R<sup>4</sup> zusammen mit dem N-Atom ein heteroaromatisches System bilden, X<sup>n-</sup> das Anion einer anorganischen oder organischen

## DE 42 03 090 A1

n-basigen Säure und n 1, 2 oder 3 ist.

2. Fungizide Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie die Wirkstoffe A und B im Gewichtsverhältnis 1:2,5 bis 1:25 enthalten.

3. Fungizide Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis A:B 1:4 bis 1:6 beträgt.

4. Fungizide Mittel nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie 0,1 bis 50 Gew.-% Wirkstoffgemisch und 99,5-50 Gew.-% übliche Formulierungshilfsmittel für Zubereitungen als versprühbare Lösungen enthalten.

5. Verfahren zur Bekämpfung von schädlichem Pilzbewuchs auf Holz, dadurch gekennzeichnet, daß man auf das zu behandelnde Holz eine wirksame Menge einer synergistischen Mischung bestehend aus der Verbindung Cyproconazol in Kombination mit Verbindungen der Formel II aufbringt.

6. Verfahren gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe der Formeln I und II im Gewichtsverhältnis 1:2,5 bis 1:25 anwendet.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Wirkstoffe der Formeln I und II im Gewichtsverhältnis 1:4 bis 1:6 anwendet.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die synergistische Mischung in einer Aufwandmenge von 15 bis 600 l/m<sup>2</sup> Holz aufbringt.

9. Verfahren gemäß Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß man Spritzbrühen anwendet, die 1 bis 100 g/l der Verbindung der Formel I und 5 bis 500 g/l einer Verbindung der Formel II enthalten.

10. Verwendung einer Kombination der Verbindungen der Formeln I und II zur Bekämpfung von holzerstörenden Pilzen, dadurch gekennzeichnet, daß die Wirkstoffe gemeinsam oder kurz nacheinander ausgebracht werden.

Best Available Copy

25

30

35

40

45

50

55

60

65

5

RECEIVED 2 02